

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Juli 2005 (28.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/068545 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08K 5/134**,
C08G 18/48, C08L 71/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014827

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Dezember 2004 (30.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 002 094.9 14. Januar 2004 (14.01.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056
Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MALZ, Hauke**
[DE/DE]; Gagelstr. 36, 49356 Diepholz (DE). **RODE-
WALD, Dieter** [DE/DE]; Leuschnerstr. 40, 67063
Ludwigshafen (DE). **GRAF, Hermann** [DE/DE]; Ginster-
str.15, 67112 Mutterstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft**;
67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MIXTURES CONTAINING POLYTETRAHYDROFURAN AND A STABILISER

(54) Bezeichnung: MISCHUNGEN ENTHALTEND POLYTETRAHYDROFURAN UND STABILISATOR

(57) Abstract: The invention relates to mixtures (1) containing (a) polytetrahydrofuran and (b) stabilisers with a molecular weight
of between 600 g/mol and 10,000 g/mol and containing at least two phenolic groups.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf Mischungen (1) enthaltend (a) Polytetrahydrofuran und (b) Stabilisatoren
mit einem Molekulargewicht zwischen 600 g/mol und 10000 g/mol enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen.



WO 2005/068545 A1

Mischungen enthaltend Polytetrahydrofuran und Stabilisator

Beschreibung

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf Mischungen (1) enthaltend (a) Polytetrahydrofuran und (b) bevorzugt amorphe oder flüssige Stabilisatoren mit einem Molekulargewicht zwischen 600 g/mol und 10000 g/mol, bevorzugt zwischen 700 g/mol und 3000 g/mol enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen. Außerdem betrifft die Erfindung
- 10 Mischungen (1) enthaltend (a) Polytetrahydrofuran und (b) Stabilisatoren enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen, die durch ein Polyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $40 \times F$ g/mol bis $1000 \times F$ g/mol, bevorzugt $75 \times F$ g/mol bis $500 \times F$ g/mol, insbesondere $90 \times F$ g/mol bis $150 \times F$ g/mol, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen im Molekül darstellt, als Verbindungsrest (II) miteinander verbunden sind. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zur
- 15 Herstellung von Polyurethanen, bei denen diese Mischungen als Polyolkomponente eingesetzt wird.

- Polytetrahydrofuran, auch als PTHF bezeichnet und unter der Marke PolyTHF® (BASF Aktiengesellschaft) kommerziell erhältlich, das Oligomere oder Polymere des
- 20 Tetrahydrofuran, wird als bevorzugtes Weichsegment in verschiedenen, elastomeren Kunststoffen, wie thermoplastischen Polyurethanen, Gießelastomeren auf Urethan-/Harnstoffbasis, Polyetherestern oder Polyetheramiden sowie elastischen Fasern (Elasthan, Spandex) eingesetzt. Ein Grossteil geht dabei in den Faserbereich zur Herstellung elastischer Fasern für Anwendungen im Bekleidungsbereich, wie z.B. Bade-
- 25 anzüge oder Strümpfe. Gebräuchliche Spandexfasern enthalten etwa 80 % PTHF. Auch z.B. in TPU oder Polyetheresteranwendungen ist PolyTHF® aufgrund der hohen erzielbaren Elastizität und Kälteflexibilität ein beliebtes Weichsegment.

- Allerdings sind Polyetherole wie Poly-THF® unter oxidativer und thermischer Belastung
- 30 nur begrenzt stabil, da der Wasserstoffatom in α -Position zum Sauerstoff der Polymerkette leicht abstrahierbar ist. Das in der Folgereaktion mit Sauerstoffradikalen gebildete Peroxyradikal selbst wiederum führt zu erneuter Extraktion eines Wasserstoffradikals. Dadurch entsteht ein Kreislauf, der zu einem schnellen Abbau des gesamten Polyetherols führen kann. Aus diesem Grund ist es Stand der Technik, zur Verlängerung
- 35 der Lebensdauer des PTHF und der PTHF enthaltenden Kunststoffe Antioxidantien zuzugeben. Beispiele für derartige Stabilisatoren sind die Klasse der sterisch gehinder-

ten Phenole. Stabilisatoren dieser Klasse sind weit verbreitet und Beispiele finden sich unter anderem in „Plastics additive Handbook“, Hans Zweifel, 5th edition, 2001, Hanser Verlag, München, auf den Seiten 98-107.

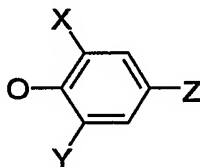
- 5 Allerdings sind nicht alle phenolischen Stabilisatoren gleich geeignet für die Stabilisierung von PTHF. So müssen die Stabilisatoren gut löslich sein in dem PTHF und in dem fertigen Produkt. Erstere Eigenschaft ist zwingend notwendig für eine gute Ein-
- 10 arbeitung in das PTHF, letztere Eigenschaft ist unumgänglich, um das Ausblühen des Stabilisators aus dem fertigen Produkt zu Verhindern. Unter Ausblühen versteht man die Ausbildung kristalliner Beläge des Stabilisators auf der Oberfläche des Werk-
- 15 stückes. Derartige Beläge führen immer zu Kundenbeanstandungen oder Reklamationen. Bevorzugt wird zur Zeit butyliertes Hydroxytoluol (BHT) zur Stabilisierung von PTHF eingesetzt. Dieser Stabilisator ist preiswert und hat eine verhältnismäßig gute Löslichkeit in PTHF und den daraus hergestellten Polymeren. Allerdings hat BHT eine
- 20 sehr niedrige Molmasse. Dies führt zu Foggingproblemen. Unter Fogging versteht man die Abscheidung eines sich aus dem Werkstück verflüchtigenden Bestandteils auf einer Oberfläche, z.B. an der Windschutzscheibe eines Autos. Fogging ist eines der wichtigsten Probleme der Kunststoffanwendungen im Automobilbau.
- 20 Aufgabe der Erfindung war es somit, einen Stabilisator für ein PTHF zu finden, der gut löslich in dem PTHF und in den Folgeprodukten ist und aufgrund seiner geringen Flüchtigkeit nicht zu Foggingproblemen führt.

- Die Erfindung konnte gelöst werden durch bevorzugt amorphe oder flüssige Stabilisatoren enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen, die durch ein Polyol mit
- 25 einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $40 \times F$ g/mol bis $1000 \times F$ g/mol, bevorzugt $75 \times F$ g/mol bis $500 \times F$ g/mol, insbesondere $90 \times F$ g/mol bis $150 \times F$ g/mol, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen im Molekül darstellt, als Verbindungsrest (II) miteinander verbunden sind. Zur Berechnung des Molekulargewichtsbereiches wird somit die Anzahl der phenolischen Gruppen mit dem entsprechenden
- 30 Faktor multipliziert, beispielsweise mit 40 und 1000. Bei einer Anzahl von zwei phenolischen Gruppen ($F=2$) erhält man somit einen Molekulargewichtsbereich von 80 bis 2000 g/mol. Der erfindungsgemäß bevorzugte Verbindungsrest (II) weist somit bevorzugt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von $40 \times F$ g/mol bis $1000 \times F$ g/mol, bevorzugt
- 35 $75 \times F$ g/mol bis $500 \times F$ g/mol, insbesondere $90 \times F$ g/mol bis $150 \times F$ g/mol auf, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen als Wirkstoffgruppen (I) darstellt. Dieses Molekulargewicht bezieht sich auf (II). Bevorzugt sind Stabilisatoren, bei denen

F=2 ist, d.h. die zwei phenolische Gruppen aufweisen. Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren sind allgemein bekannt aus der WO 02/002684.

Die Stabilisatoren enthalten somit bevorzugt zwei Struktureinheiten. Zum einen mindestens zwei phenolische Gruppen als Wirkstoffgruppen (I), die über einen kompatibilisierend und amorphisierend wirkendes Polyol, beispielsweise Polyether, Polyester, Polycarbonatdiol, Polythioether und/oder Polyetherpolythioether miteinander verbunden sind. Der Polyether, Polyester, Polycarbonatdiol, Polythioether und/oder Polyetherpolythioether stellt den Verbindungsrest (II) dar. Die Verbindung der phenolischen Gruppen (I) mit dem Verbindungsrest (II) kann beispielsweise über Estergruppen, Amidgruppen und/oder Thioestergruppen, bevorzugt Estergruppen hergestellt werden. Beispielsweise kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren demnach durch allgemein bekannte Veresterung und/oder Amidierung von Wirkstoffen, die mindestens eine phenolische Gruppe sowie mindestens eine Carboxylgruppe aufweisen, mit Polyethern, Polycarbonatdiolen, Polyestern, Polythioethern und/oder Polyetherpolythioethern, die mindestens zwei freie, gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen aufweisen, beispielsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen, erfolgen. Überraschenderweise hat sich dabei gezeigt, dass die Farbe der Stabilisatoren dann besonders gut ist, wenn bei der Synthese ein Reduktionsmittel zugegen ist, bevorzugt eine Phosphorverbindung, insbesondere eine Phosphorverbindung des dreiwertigen Phosphors. Beispiele für geeignete Phosphorverbindungen sind zu finden in Beispielen für Phosphorverbindungen sind zu finden in *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), S.109-112.

Beispielsweise können als Wirkstoffgruppen (I) folgende Gruppen



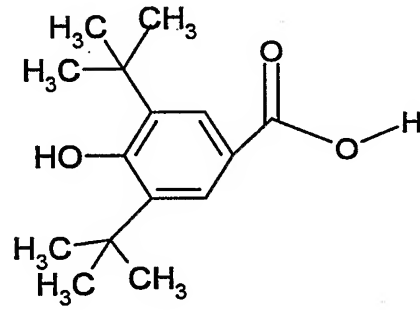
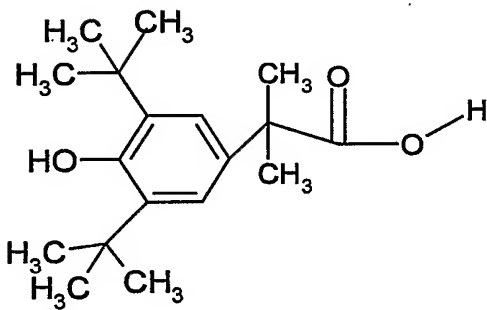
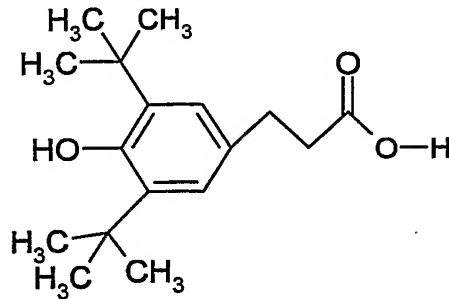
vorliegen:

wobei

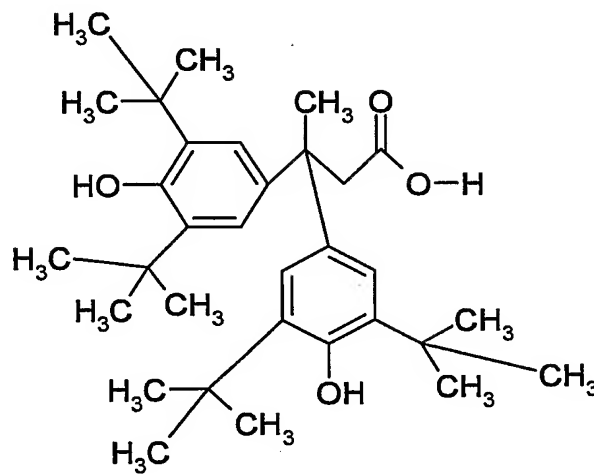
X, Y: unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettige, verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

Z: mindestens eine über einen Alkylrest mit dem Phenolrest verbundene Carboxylgruppe.

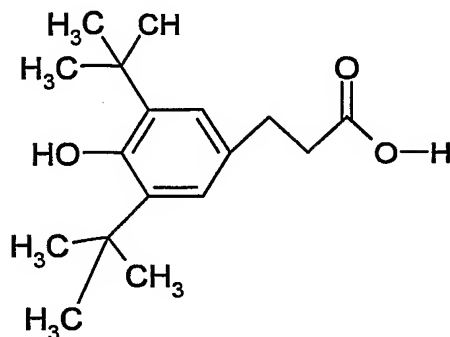
5 Bevorzugt werden als Ausgangsgruppen folgende Verbindungen eingesetzt:



10



Besonders bevorzugt als (I) ist folgende Verbindung:



- 5 Der Rest (I) kann zur Verbindung mit dem Verbindungsrest (II) als Anhydrid, Säurechlorid, Ester oder freie Säure eingesetzt werden. Entsprechend variiert der Rest „R“ bzw. „Z“ in den obigen Formeln. Diese phenolischen Gruppen (I) werden erfindungsgemäß durch einen Verbindungsrest (II) über die Carboxylgruppe von (I) miteinander verbunden.

10

Durch das bevorzugte Molekulargewicht von (II) wird das Massenverhältnis von kompatibilisierendem Rest (II) zur Wirkstoffgruppe (I) optimiert. Bei der Bestimmung des Molekulargewichts (II) ist gegebenenfalls der Stickstoff oder der Sauerstoff, über den (II) in der Amid- oder Esterstruktur an (I) gebunden ist, mitzuzählen.

15

Bevorzugt sind somit Stabilisatoren (b), in dieser Schrift auch als Antioxidantien bezeichnet, in denen die phenolischen Gruppen als Wirkstoffgruppen (I) durch einen Verbindungsrest (II) verbunden sind. Dabei sind Verbindungsreste (II) bevorzugt, bei denen die Molmasse nicht einheitlich ist, d.h. bei denen das zahlenmittlere Molekulargewicht kleiner als das gewichtsmittlere Molekulargewicht ist ($M_n < M_w$) ist. Durch diese Molekulargewichtsverteilung wird eine unerwünschte Kristallisation der Stabilisatoren unterdrückt.

20

- Als Verbindungsrest (II) können beispielsweise allgemein übliche Polyole, beispielsweise Polyester, Polycarbonatdiole, Polyether, Polythioether und/oder Polyetherpolythioether, bevorzugt Polyether eingesetzt werden, die mindestens zwei gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen aufweisen, beispielsweise Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und/oder Aminogruppen, beispielsweise primäre Aminogruppen, die mit Carboxylgruppen von (I) umgesetzt werden können zur Herstellung der erfindungs-

25

gemäßen Stabilisatoren. Der Verbindungsrest (II) kann linear oder verzweigt aufgebaut sein.

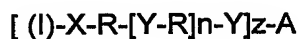
Beispielsweise können die Stabilisatoren (b) folgende allgemeine Struktur aufweisen:

5



oder, wenn der Stabilisator eine Funktionalität > 2 hat,

10



wobei

15 (I) die eingangs dargestellte Wirkstoffgruppe darstellt, die über ihre Carboxylgruppe gebunden ist,

X: -O-, -S- oder -NH-, bevorzugt -O-

Y: -O- oder -S-, bevorzugt -O-

20

R: C₂- bis C₁₂-Alkyl, wobei der Alkylrest geradkettig oder verzweigt sein kann

n: eine ganze Zahl darstellt, mit der das erfindungsgemäße Molekulargewicht erreicht wird

25

A: Kohlenwasserstoffgerüst mit 3-20 Kohlenstoffatomen

z: 3, 4, 5, 6, 7 oder 8

30 und wobei X, Y und R, soweit sie mehrfach in (II) vorkommen, jeweils unabhängig voneinander unterschiedliche Bedeutungen haben können. Z.B. kann X innerhalb eines Verbindungsrestes (II) sowohl Schwefel als auch Sauerstoff bedeuten. Die Definition von n gilt für alle in dieser Schrift vorkommenden Formeln.

Bevorzugt kommen als Verbindungsrest (II) folgende Reste in Betracht:

Polytetrahydrofuran mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 200 g/mol und 300 g/mol,

5

Polyethylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 150 g/mol und 300 g/mol.

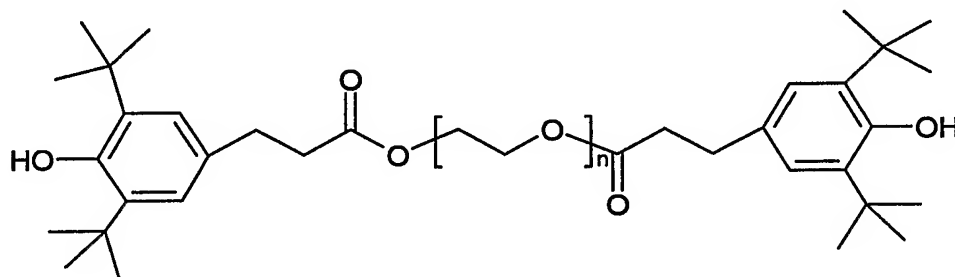
10

Darüber hinaus kann es vorteilhaft sein, verschiedene Reste (II) zu vermischen und die Mischung mit (I) umzusetzen, um die Viskosität, Kompatibilität, Löslichkeit und das Ausblühverhalten des resultierenden Stabilisators ideal einzustellen.

Besonders bevorzugt sind Mischungen (1) enthaltend den folgenden phenolischen Stabilisator (b):

15

(X)



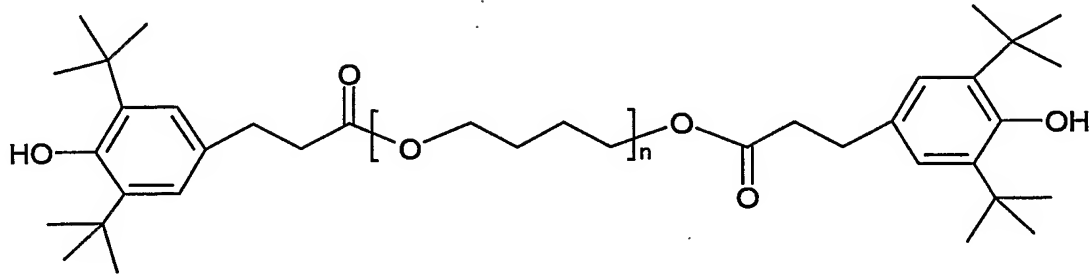
20

wobei n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 1 und 31 bedeutet, bevorzugt 2, 3, 4, 5, oder 6, besondere bevorzugt 3 oder 4. Insbesondere wird die n derart gewählt, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des Stabilisators zwischen 700 g/mol und 800 g/mol liegt. Besonders bevorzugt wird n derart gewählt, dass in dem Kollektiv, d.h. der Stabilisatormischung enthaltend die einzelnen Stabilisatormoleküle, das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung größer ist als das zahlenmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung.

25

Besonders bevorzugt ist der folgenden phenolischen Stabilisator (b):

(XX)



5

wobei n eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 31 bedeutet, bevorzugt 2, 3, 4, 5, oder 6, besondere bevorzugt 3 oder 4. Besonders bevorzugt wird n derart gewählt, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des Stabilisators zwischen 700 g/mol und 900 g/mol liegt. Besonders bevorzugt wird n derart gewählt, dass in dem Kollektiv, d.h. der Stabilisatormischung enthaltend die einzelnen Stabilisatormoleküle, das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung größer ist als das zahlenmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung. D.h., dass die bevorzugten Antioxidantien (X) und (XX) besonders bevorzugt in Mischungen aus verschiedenen Verbindungen der Formel (X) und/oder (XX), die sich in den Zahlen für n unterscheiden, eingesetzt werden. Der Anteil der Moleküle mit n=1, n=2, n=3 usw. bis n=31 wird dabei bevorzugt so gewählt, dass die zahlenmittlere Molmasse der Antioxidantienmischung der als vorteilhaft erkannten Molmasse entspricht. Bevorzugt wird der Anteil der Moleküle mit n=1, n=2, n=3 bis n=31 so gewählt, dass die zahlenmittlere Molmasse der Antioxidantienmischung, d.h. des erfindungsgemäßen Stabilisators (b), zwischen 600 g/mol und 10000 g/mol, bevorzugt zwischen 700 g/mol und 10000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 700 g/mol und 3000 g/mol beträgt, insbesondere zwischen 700 g/mol und 900 g/mol beträgt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Antioxidantienmischungen verwendet, deren Polydispersität P_d größer 1 ist, d.h., ihre zahlenmittlere Molmasse ist kleiner als ihre gewichtsmittlere Molmasse ist. Dies ist beispielsweise dann erfüllt, wenn das Antioxidans aus einer Mischung aus verschiedenen Molekülen der Struktur (x) oder (xx) mit unterschiedlichen n besteht.

Der Vorteil eines flüssigen Stabilisators ist die im Vergleich zur Feststoffdosierung leichte Flüssigdosierung. Dies bedingt, dass der fertige Stabilisator eine bestimmte Viskosität besitzt.

30

Geeignet für eine leichte Einarbeitung sind solche Reste (II), bei denen das Kondensationsprodukt aus (I) und (II) eine Viskosität bei Raumtemperatur (25°C) von $\eta = 10^{-2}$ – 10^2 Pas hat, bevorzugt aber $\eta = 10^{-1}$ – 10^1 Pas besitzen.

5

Bevorzugt enthält ein erfindungsgemäß stabilisiertes PTHF die Stabilisatoren (b) in einer Menge von 1 ppm bis 5000 ppm, bevorzugt 10 ppm bis 1000 ppm, besonders bevorzugt 50 ppm bis 750 ppm, insbesondere 50 bis 500 ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung (1) enthaltend PTHF und Stabilisator. Zusätzlich zu den
10 erfindungsgemäßen Stabilisatoren können weitere allgemein bekannte Stabilisatoren in den Mischungen eingesetzt werden, beispielsweise Phosphite, Thiosynergisten, HALS-Verbindungen, UV-Absorber, Quencher, und sterisch gehinderte Phenole.

Bevorzugt weist das erfindungsgemäß stabilisierte Polytetrahydrofuran (a) ein Molekulargewicht zwischen 200 g/mol und 10000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen
15 200 g/mol und 5000 g/mol auf.

Bevorzugt weist die Mischung enthaltend (a) und (b) eine Farbzahl mit einer Hazenzahl < 100 gemessen nach DIN 53409 auf. Diese niedrige Farbzahl ist bevorzugt durch einen Stabilisator (b) erhältlich, der erhältlich ist durch Veresterungsreaktion, bevorzugt
20 des Verbindungsrestes (II) mit der Wirkstoffgruppe (I), in Gegenwart von Reduktionsmitteln, bevorzugt Phosphit.

Beispiele:

25

Beispiel 1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Stabilisators

110 g Polytetrahydrofuran (PTHF 250) (Molekulargewicht 226,85 g/mol ; 0,4849 mol) wurden mit 277,9 g 3-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester
30 (Molekulargewicht 292,4 g/mol; 0,9504 mol) sowie 1000 ppm Kaliummethyllat in einen 500-ml-Kolben gegeben. Die Lösung wurde mit Stickstoff gespült und dann unter Rühren auf 140°C erhitzt. Durch die Lösung wurde während der Reaktion weiterhin Stickstoff durchgeleitet. Das entstandene Methanol wurde in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren. Nach 7 h wurde die Reaktion beendet. Die Analyse mittels
35 GPC zeigte einen vollständigen Umsatz des 3-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester. Zur Entfernung des Kaliummethyllats wurde bei 80°C Phos-

phorsäure (85 % der stöchiometrischen Menge des Kaliummethyllats) zugegeben. Nach 30 min Rühren erfolgte die Zugabe von 3 Gew.-% Wasser bei 80°C bei einer Rührzeit von 2 h. Anschließend wurde das überschüssige Wasser durch Destillation entfernt, sowie das ausgefallene Salz abfiltriert.

5

Beispiel 2: Herstellung eines erfindungsgemäßen Stabilisators

25 g eines Polyethylenglykol (Pluriol® E 200, BASF Aktiengesellschaft) (OHZ 557 mgKOH/g) wurden mit 71,13 g 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester (Firma Raschig) in einen Vierhalskolben eingewogen und auf 10 145°C aufgeheizt. Während der Aufheizphase und der Umesterungsreaktion wurde kontinuierlich ein Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Nach Erreichen der 145°C wurden 0,177 g = 2000 ppm Kaliummethyllat zu der Lösung gegeben, um die eigentliche Umesterungsreaktion zu starten. Das entstandene Methanol wurde in einer nach- 15 geschalteten Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren. Nach 6 h Reaktionszeit wurde das Produkt auf 80°C abgekühlt. Anschließend wurden 0,246 g 85%ige Phosphorsäure zur Neutralisation des Produktes in den Kolben gegeben. Das Produkt wurde noch eine halbe Stunde lang bei 80°C gerührt und anschließend über einen Druckfilter der Firma SeitzSchenk mit einem Filter Typ T750 (Rückhalterate 4 bis 10 µm) filtriert. Der 20 Umsatz der Umesterungsreaktion, bestimmt über Gelpermeationschromatographie lag bei allen Beispielen oberhalb 95 %. Der Kaliumgehalt wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt und lag für alle Versuche unterhalb 20 ppm Kalium.

Beispiel 3: Herstellung eines erfindungsgemäßen Stabilisators

25

155 g eines trifunktionellen Polyetherols (BASF Aktiengesellschaft) und 200 g 3-(3,5-ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester wurden in einen 500-ml-Kolben gegeben. Es wurde unter Stickstoffspülung auf 100°C erwärmt. Dann wurden 35 mg Titantetrabutylat zugegeben. Unter Rühren und weiterer Stickstoffspülung wurde auf 30 165°C erwärmt und ein leichtes Vakuum angelegt. Nach 2 h bei 165°C wurde auf 170°C erwärmt und nach weiteren 2 h auf 175°C. Nach weiteren 4 h wurde die Reaktion beendet.

Beispiel 4: Herstellung eines erfindungsgemäßen Stabilisators

122,6 g 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäuremethylester (420 mmol),
48,3 g Polyetheramin D 230 (BASF Aktiengesellschaft), 2 g p-Toluolsulfonsäure
5 (10 mmol), und 0,5 g 50%ige hypophosphorige Säure wurden in einen 500-ml-Kolben
gegeben und auf 180°C erhitzt. Das entstehende Methanol wurde über eine Destilla-
tionsbrücke abgetrennt. Der Umsatz wurde über die Aminzahl bestimmt. nach 4 h be-
trug der Umsatz 91 %. Das Produkt war hellgelb, glasartig und klar.

10 Beispiel 5:

Der Stabilisator aus Beispiel 2 wurde mittels Thermogravimetrie auf seine Flüchtigkeit
hin untersucht. Dazu wurde der Stabilisator unter Stickstoff mit einer Aufheizrate von
20 K/min von Raumtemperatur bis 350°C hochgeheizt. Zum Vergleich wurden die
15 phenolischen Stabilisatoren BHT und 3-(3,5-Ditert.Butyl-4-hydroxyphenyl)-propion-
säuremethylester unter den gleichen Bedingungen getestet. Wie aus Tabelle 1 hervor-
geht, ist die Flüchtigkeit des erfindungsgemäßen Stabilisators deutlich niedriger als die
der Vergleichsprodukte.

20 Tabelle 1

Stabilisator	Onsettemperatur des Gewichtsverlustes in °C
BHT	160°C
3-(3,5-Ditert.Butyl-4-hydroxyphenyl)- propionsäuremethylester	188 °C
Stabilisator aus Beispiel 2	347 °C

Beispiel 6:

25 PTHF 1000 (BASF Aktiengesellschaft) wurde mit Stabilisator aus Beispiel 2 stabilisiert,
und die Oxidation Induction Time (OIT) mittels DSC bestimmt. Zum Vergleich wurde
die Probe mit Irganox[®] 1076 stabilisiert (Ciba Spezialitätenchemie Lampertheim
GmbH).

30 Tabelle 2 zeigt, dass der Stabilisator aus Beispiel 2 bei gleicher Konzentration besser
stabilisierend wirkt.

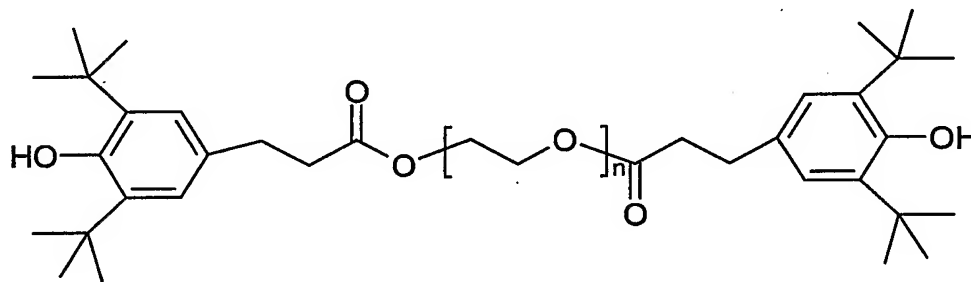
Tabelle 2

Stabilisator	Konzentration	OIT
-	-	172°C
Beispiel 2	500 ppm	196°C
Irganox [®] 1076	500 ppm	201°C

Patentansprüche

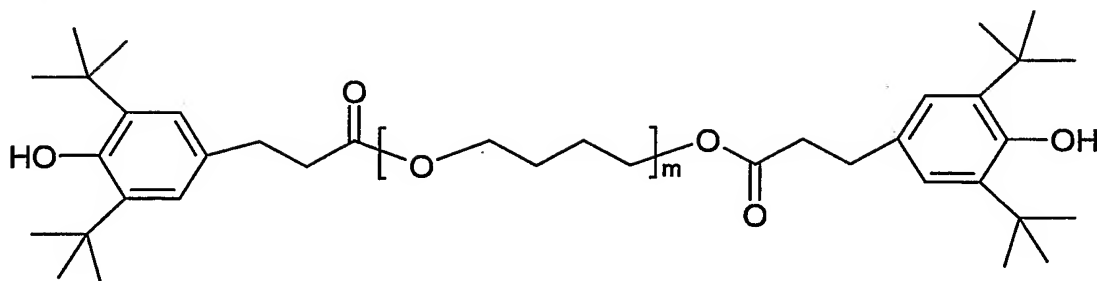
1. Mischung (1) enthaltend (a) Polytetrahydrofuran und (b) Stabilisatoren mit einem Molekulargewicht zwischen 600 g/mol und 10000 g/mol enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen.
2. Mischung (1) enthaltend (a) Polytetrahydrofuran und (b) Stabilisatoren enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen, die durch ein Polyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $40 \times F$ g/mol bis $1000 \times F$ g/mol, bevorzugt $75 \times F$ g/mol bis $500 \times F$ g/mol, insbesondere $90 \times F$ g/mol bis $150 \times F$ g/mol, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen im Molekül darstellt, als Verbindungsrest (II) miteinander verbunden sind.
3. Mischung (1) gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Stabilisator (b) die phenolischen Gruppen als Wirkstoffgruppen (I) durch einen Verbindungsrest (II) verbunden sind.
4. Mischung (1) gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass für (II) das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) kleiner ist als das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w).
5. Mischung (1) enthaltend (a) Polytetrahydrofuran und als Stabilisator (b)

(X)



und/oder

(XX)



jeweils mit der folgenden Bedeutung für n: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 oder 31.

5

6. Mischung (1) gemäß Anspruch 1, 2 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Stabilisator (b) in einer Menge zwischen 1 ppm und 5000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung (1), in der Mischung (1) enthaltend Polytetrahydrofuran und Stabilisator, enthaltend ist.

10

7. Mischung (1) gemäß Anspruch 1, 2 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polytetrahydrofuran (a) ein Molekulargewicht zwischen 200 g/mol und 10000 g/mol aufweist.

15

8. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polyolkomponente zur Umsetzung mit Isocyanat eine Mischung (1) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/014827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/134 C08G18/48 C08L71/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/02684 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; MALZ, HAUKE; FLUG, THOMAS; BOEHME, PETER; KAM) 10 January 2002 (2002-01-10) cited in the application page 1, line 6 - line 31 page 2, line 7 - line 11 page 3, line 30 - line 45 page 5, line 9 - line 11 page 6, line 16 page 6, line 23 examples 2,6,8	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 June 2005

Date of mailing of the international search report

28/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoepfner, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014827

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0202684	A	10-01-2002	DE 10032582 A1	17-01-2002
			WO 0202684 A1	10-01-2002
			EP 1303565 A1	23-04-2003
			JP 2004502814 T	29-01-2004
			US 2003191217 A1	09-10-2003
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014827

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K5/134 C08G18/48 C08L71/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/02684 A (BASF AKTIENGESellschaft; MALZ, HAUKE; FLUG, THOMAS; BOEHME, PETER; KAM) 10. Januar 2002 (2002-01-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 6 - Zeile 31 Seite 2, Zeile 7 - Zeile 11 Seite 3, Zeile 30 - Zeile 45 Seite 5, Zeile 9 - Zeile 11 Seite 6, Zeile 16 Seite 6, Zeile 23 Beispiele 2,6,8	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoepfner, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014827

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er)-der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO 0202684	A	10-01-2002	DE 10032582 A1	17-01-2002
			WO 0202684 A1	10-01-2002
			EP 1303565 A1	23-04-2003
			JP 2004502814 T	29-01-2004
			US 2003191217 A1	09-10-2003
<hr/>				